

(54) PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORPTIVE POLYMER

- (11) 62-212404 (A) (43) 18.9.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-54483 (22) 12.3.1986
 (71) NIPPON SHOKUHI KAKO K.K. (72) MAGOICHI YAMAGUCHI
 (51) Int. Cl. C08F20/06, C08F22/22, C08F2/44

PURPOSE: To obtain a safe water-absorptive polymer excellent in water absorptivity and water absorption rate for a salt-containing solution, by emulsion-polymerizing a mixture of acrylic acid, etc. with an alkali metal acrylate, etc. in the presence of a monosaccharide and/or an oligosaccharide.

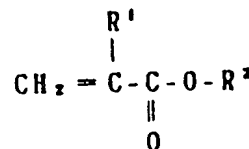
CONSTITUTION: A compound of the general formula: $\text{CH}_2=\text{CRCOOH}$ [I] (wherein R is H or methyl) is emulsion-polymerized with a compound of the general formula: $\text{CH}_2=\text{CRCOOM}$ [II] (wherein R is H or methyl and M is an alkali metal) in the presence of a monosaccharide and/or an oligosaccharide and a crosslinking agent. Said polymerization is carried out preferably by emulsifying an aqueous solution containing the compounds of formulas I and II in an organic solvent in the presence of an oil-soluble nonionic surfactant and a polymerization initiator. Examples of said monosaccharides include trioses to hexoses such as glucose and fructose and examples of the oligosaccharides include maltose, sucrose and cyclodextrin.

(54) RUBBER-LIKE COPOLYMER

- (11) 62-212405 (A) (43) 18.9.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-56346 (22) 14.3.1986
 (71) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (72) MASAJI TANAKA(3)
 (51) Int. Cl. C08F220/12, C08F220/42, C08F236/12, C08F220/12, C08F220:42, C08F236:12, C08F220:40

PURPOSE: To make it possible to improve the compression set of the obtained rubber-like copolymer, by copolymerizing a monomer having a specified crosslinking group with a nitrile rubber.

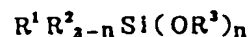
CONSTITUTION: This rubber-like copolymer comprises 10~60wt% conjugated diene component units (A), 10~40wt% α,β -unsaturated nitrile compound component units (B), 10~60wt% unsaturated carboxylic ester components (C) of the formula (wherein R^1 is H or methyl and R^2 is a 1~8C alkyl) and 0.1~20wt% dihydrodicyclopentenyl group-containing unsaturated carboxylic ester component units and has a number-average MW (M_n) (in terms of polystyrene) of 5~1,200,000. This rubber-like copolymer can be obtained by radical-polymerizing of said component units A~D in an aqueous medium.

**(54) PRODUCTION OF PROPYLENE COPOLYMER**

- (11) 62-212407 (A) (43) 18.9.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-54236 (22) 12.3.1986
 (71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD (72) MITSUYUKI MATSUURA(2)
 (51) Int. Cl. C08F297/08, C08F4/16, C08F4/52, C08F4/58

PURPOSE: To obtain the titled polymer excelling in rigidity and impact strength and undergoing neither agglomeration nor adhesion, by polymerizing propylene or a propylene/ethylene mixture in the presence of a specified catalyst and further polymerizing a propylene/ethylene mixture.

CONSTITUTION: A solid catalyst component (a) is obtained by contacting a solid component containing Ti, Mg and a halogen with a silicon compound of the formula (wherein R^1 is a branched hydrocarbon residue, R_2 is R^1 or another hydrocarbon group, R^3 is a hydrocarbon residue and $1 \leq n \leq 3$) at $-50 \sim 200^\circ\text{C}$. Propylene or a propylene/ethylene mixture of an ethylene content $\leq 5\text{wt}\%$ is polymerized in one stage or multiple stages at $30 \sim 90^\circ\text{C}$ and a pressure of $1 \sim 40\text{kg/cm}^2$ in the presence of a catalyst comprising component (a) and an organoaluminum compound (b) in an amount to provide a weight ratio of (b) to (c) of $0.1 \sim 1,000$ to form $60 \sim 95\text{wt}\%$, based on the total weight, polymer and a propylene/ethylene mixture of an ethylene content of $20 \sim 100\text{wt}\%$ is polymerized in one stage or multiple stages at $30 \sim 90^\circ\text{C}$ and a pressure of $1 \sim 40\text{kg/cm}^2$.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-212405

(43)Date of publication of application : 18.09.1987

(51)Int.Cl. C08F220/12
 C08F220/12
 C08F220/12
 C08F220/42
 C08F236/12
 // (C08F220/12
 C08F220:42
 C08F236:12
 C08F220:40)

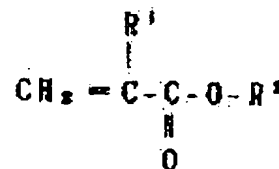
(21)Application number : 61-056346 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.1986 (72)Inventor : TANAKA MASAJI
 MIYATA TSUNEMITSU
 NOBUYO KOJI
 TAKEMURA YASUHIKO

(54) RUBBER-LIKE COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to improve the compression set of the obtained rubber-like copolymer, by copolymerizing a monomer having a specified crosslinking group with a nitrile rubber.
 CONSTITUTION: This rubber-like copolymer comprises 10W60wt% conjugated diene component units (A), 10W40wt% α, β -unsaturated nitrile compound component units (B), 10W60wt% unsaturated carboxylic ester components (C) of the formula (wherein R¹ is H or methyl and R² is a 1W8C alkyl) and 0.1W20wt% dihydrodicyclopentenyl group-containing unsaturated carboxylic ester component units and has a number-average MW (M_n) (in terms of polystyrene) of 5W1,200,000. This rubber-like copolymer can be obtained by radical-polymerizing of said component units AWD in an aqueous medium.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

.[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-212405

⑮ Int. Cl.

C 08 F 220/12

220/42

識別記号

MMF

MMD

MME

MMX

庁内整理番号

A-8319-4J

C-8319-4J

B-8319-4J

8319-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月18日

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ゴム状共重合体

⑯ 特 願 昭61-56346

⑰ 出 願 昭61(1986)3月14日

⑱ 発 明 者 田 中 正 次 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 宮 田 常 光 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発 明 者 延 与 弘 次 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉑ 発 明 者 竹 村 泰 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉒ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉓ 代 理 人 弁理士 奥山 尚男 外2名

最終頁に続く

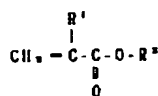
明 細 書

1. 発明の名称

ゴム状共重合体

2. 特許請求の範囲

- (I) 共役ジエン成分単位(A) 10~60重量%、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物成分単位(B) 10~40重量%、一般式



式中、R'は水素またはメチル基、R''は炭素数1~8のアルキル基を示す。

で示される不飽和カルボン酸エステル成分単位(C) 10~60重量%、および不飽和カルボン酸のジヒドロジシクロペンチル基含有エステル成分単位(D) 0.1~20重量%から構成され、そのポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が5~120万であることを特徴と

するゴム状共重合体。

(2) 上記共重合体成分単位(A)、(B)、(C)および(D)を水性媒体中でラジカル重合してなる特許請求の範囲第(I)項記載のゴム状共重合体。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、新規なゴム状共重合体に関し、さらに詳しくは耐熱性、耐油性、材料強度に優れ、かつ圧縮永久ひずみが改良された自動車用、工業用ゴム製品に広く利用することができるゴム状共重合体に関する。

b. 従来の技術

一般に、耐油性ゴムとして汎用されているニトリルゴム(ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、以下、NBRと略称する)は、耐油性、加工性にすぐれ、かつ低価格であるなどの長所を有している。しかし、NBRはアクリルゴム、ヒドリンゴムなどの特殊ゴムに比べて、耐熱性が劣るという欠点を有している。

本発明者らは、NBRの耐熱性の改良について検討

し、共役ジエン- α 、 β -不飽和ニトリル-不飽和カルボン酸エステル共重合体を先に提案した(特開昭52-98048号)。

しかし、該共重合体は、材料強度に劣るため、さらに特定の官能基を有する単量体を共重合した新規な共重合体が、材料強度を改良し得ることを見出した(特開昭60-108443号)。

しかしながら、上記特開昭60-108443号の方法による多元共重合体加硫物は圧縮永久ひずみが劣り、この点の改良が望まれていた。

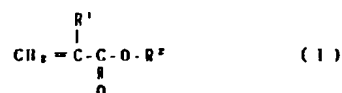
c. 発明が解決しようとしている問題点

本発明者らは、上記欠点の改良について種々検討した結果、特定の架橋基を有する単量体をニトリルゴムと共重合させることにより、圧縮永久ひずみを改良し得ることを見出し、本発明に到達した。

d. 問題点を解決する手段

すなわち、本発明は、

(i) 共役ジエン成分単位(A) 10~60重量%、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物成分単位(B) 10~40重量%、一般式(1)



式中、R'は水素またはメチル基、R''は炭素数1~8のアルキル基を示す。


で示される不飽和カルボン酸エステル成分単位(C) 10~60重量%、および不飽和カルボン酸のジヒドロジシクロペンテニル基含有エステル成分単位(D) 0.1~20重量%から構成され、そのポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が5~120万であることを特徴とするゴム状共重合体を提供するものである。

本発明のゴム状共重合体中の成分である共役ジエン成分単位(A)としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、ビペリジンなどがあげられるが、特にブタジエン、イソプレンおよびこれらの混合物が好ましい。

α 、 β -不飽和ニトリル化合物成分単位(B)としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、

α -クロロアクリルニトリルなどがあげられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。

上記一般式(1)で示される不飽和カルボン酸エステル成分単位(C)としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、メタアクリル酸オクチルなどをあげることができる。

不飽和カルボン酸のジヒドロジシクロペンテニル基含有エステル(D)としては、たとえばアクリル酸ジヒドロジシクロペンテニル(C₆H₈-CH=COO-)、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンテニル、イタコン酸ジヒドロジシクロペンテニル、マレイン酸ジヒドロジシクロペンテニル、フマル酸ジヒドロジシクロペンテニル、アクリル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、イタコン酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、マレイン酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、フマル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチルなどがあり、特にアクリル酸ジヒドロジシクロペンテニル、アクリル酸ジヒド

ロジシクロペンテニルオキシエチルが好ましい。

本発明のゴム状共重合体における各成分単位の組成は、以下のとおりである。

共役ジエン成分単位(A)の含有量は10~60重量%であり、好ましくは20~50重量%である。10重量%より少ないとゴム弾性が劣り、60重量%を超えると耐熱性が低下する。

α 、 β -不飽和ニトリル成分単位(B)の含有量は10~40重量%であり、好ましくは20~30重量%である。10重量%より少ないと耐油性が劣り、40重量%を超えるとゴム弾性が劣る。

不飽和カルボン酸エステル成分単位(C)の含有量は10~60重量%であり、好ましくは20~50重量%である。10重量%より少ないと耐熱性が劣ったり、耐油性と耐寒性のバランスがくずれるなどの問題が生じる。60重量%より多いと加工性が劣ってくる。

不飽和カルボン酸のジヒドロジシクロペンテニル基含有エステル成分単位(D)の含有量は0.1~20重量%、より好ましくは1~10重量%である。(D)成分の量が20重量%を超えると耐熱性が悪くなり好ま

しくない。また、0.1 重量%未満であると、得られるゴム状共重合体の圧縮永久ひずみが劣る。

本発明におけるゴム状共重合体は、ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が5万~120万であり、好ましくは、10万~100万であることが重要である。 M_n が5万未満であれば加硫物の物性が劣り、120万を越えると加工性が劣る。

本発明のゴム状共重合体はランダムな共重合体であり、各種ラジカル重合により得ることができるが、一般的には水性媒体中のラジカル重合、たとえば乳化重合法が用いられる。この場合、酸素を除去した反応器中、0~50℃で重合を行なうのが一般的である。

使用するラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、パラメンタンハイドロペルオキシド、ラウリルペルオキシドなどの有機過酸化化合物、アゾビスイソブチルジニトリルで代表されるジアゾ化合物、過硫酸カリウムで代表される無機化合物、有機化合物-硫酸鉄の組合せに代表されるレドックス触媒などが用いられ

る。

分子量調節剤としては、ターシャリードデシルメルカプタン、ジアルキルキサントゲンジスルフィドなどが用いられる。

重合反応において、各単量体や重合薬剤は、反応開始前にその全量を添加しても良いし、反応開始後に任意に分けて添加しても良い。また反応途中で重合温度や攪拌などの操作条件を任意に変更することもできる。重合方式は連続式、回分式のいずれであってもよい。

本発明のゴム状共重合体は、充填剤、加硫剤を配合して、加硫ゴムとして使用される。

本発明のゴム状共重合体に用いられる充填剤は、一般に使用されるカーボンブラック、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、白艶華またはチタン白などであり、これらの併用も可能である。その使用量は、ゴム状共重合体100重量部当り20~400重量部であり、好ましくは40~100重量部である。

加硫剤としては、硫黄および過酸化化合物があげられるが、硫黄が好ましい。その使用量は、ゴム状共重

合体100重量部当り0.1~5重量部であり、好ましくは0.1~0.5重量部である。

このほか補強剤、軟化剤、老化防止剤などの通常の配合剤も適宜加えることができる。

e. 実施例

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。なお実施例に示した%および部は、すべて重量%および重量部を意味する。

実施例1~7、比較例1~5

表-1に示す重合処方にしたがって、内容積6ℓのオートクレーブを用い、反応温度5℃で単量体の転化率が80%に達するまで反応させた。反応終了後、ジメチルチオカルバミン酸ナトリウム0.5部を加え重合を停止させた。次に、反応溶液に安定剤としてアルキル化ジブフェニルアミン1部を加え、水蒸気蒸留により未反応単量体を除去したのち、硫酸アルミニウムを加えて生成した重合体を凝固させた。この凝固した重合体を水洗したのち、真空乾燥機を用いて乾燥した。

表 - 1

配 合 物	組 成
ブタジエン	17 (部)
アクリロニトリル	23
アクリル酸ブチル	57
ジヒドロジシクロペンチニルアクリレート	3
水	250
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	5
第3級ドデシルメルカプタン	0.1~0.5
リン酸カリウム	0.3
硫酸第一鉄	0.005
パラメンタンハイドロペルオキシド	0.02

得られた重合体の赤外線吸収スペクトルを第1図に示す。

以下、同様の方法によって各種のゴム状共重合体を作製した。

得られた共重合体100部に酸化亜鉛5部、ステアリン酸1部、HAFカーボン70部、ジオクチルフタレ

ート20部、硫黄0.15部、テトラメチルチウラムジスルフィド1部、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1部をロールで混合したのち、160℃で15分間、プレス加硫し、加硫シートを得た。共重合体および加硫シートの物性を表-2に示した。なお、試験方法は、JIS K 6301にしたがった。

なお、ゴム状共重合体の架橋基含有モノマーの分析は、単量体の仕込み量と重合後の残留モノマーのガスクロマトグラフィーによる分析から算出した。ガスクロマトグラフィーの分析条件は次の通りとした。

- | | |
|------------|-------------|
| a) 装 置 | 御本製作所製G-80 |
| b) カラム充填剤 | DBGS 0.6m |
| c) 温 度 | 室温→170℃(昇温) |
| d) キャリヤーガス | 窒素 |

以上の分析によって架橋基含有モノマーを定量すると共に、ポリマーの元素分析(C、H、N、O)を行ない、その結果を組合わせて各ポリマーの組成を決定する。

る。

b) アクリルゴム試料を0.4重量%になるようにテトラヒドロフラン溶媒とともに三角フラスコに分取し溶解させる。

c) 1μmのメンブランフィルターで試料溶液を濾過させる。

d) その濾過溶液をGPCにかける。

GPC 測定条件

- | | |
|----------|-------------------|
| a) 装 置 | Waters社製 200型 |
| b) カラム | Waters社製 Styragel |
| c) サンプル量 | 1500μl |
| d) 温 度 | 常温 |
| e) 流 速 | 1ml/min |

ロール加工性の評価は、ゴムをロール練りする場合のロール巻付性やゴムの状態で判断しており、次のような基準で評価した。

A(優): ロールに円滑に巻付き、混練りが極めて容易である。

B(良): ロール巻付、ロールから離れることが少なく混練りが容易であるが、ロールへの喰込みがやや

なおポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)は、竹内啓「ゲルパーミエーションクロマトグラフ」丸善特刊、に準じて次の如く測定した。

① 分子置換法の標準ポリスチレン(プレッシャーケミカル調製、単分散ポリスチレン)を使用して分子量MとそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量MとBV(Elution Volume)の相関図校正曲線を作図する。この時の濃度は0.2重量%とする。

② GPC 測定法により、本発明のアクリルゴムの試料のGPC パターンをとり、前記①によりポリスチレン換算の分子量Mを知る。(データはブロードニング処理済のものを使用。ブロードニング方法は文献

(工化誌73(4)P124(1970))に準じて実施した)。

その際のサンプル調製条件およびGPC 測定条件は次の通りである。

サンプル調製:

a) テトラヒドロフラン溶媒に老化防止剤Noerac NS-6(大内新興調製)0.1重量%を添加、溶解させ

る。

C(可): ロールに巻付くが、ロールから離れやすい。しかし混練りは可能である。

e. 発明の効果

本発明に係るゴム状共重合体の加硫物は優れた耐油性、耐熱性、材料強度を有し、しかも圧縮永久ひずみが良好である。

これらの良好なる物性を活かして、オイルクーラーホース、エアダクトホース、パワーステアリングホース、コントロールホース、インタークーラーホース、トルコンホース、オイルリターンホース、耐熱ホースなどの各種ホース材、ベアリングシール、バルクステムシール、各種オイルシール、O-リング、パッキン、ガスケットなどのシール材、各種ダイヤフラム、ゴム板、ベルト、オイルレベルゲージ、ホースマス킹、配管断熱材などの被覆材、ロールなどの用途に用いることができる。

表 2

	実 施 例					例		比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
共重合体の組成 (質量%)												
フ タ ジ ョ ン	25	20	23	21	21	20	25	25	25	21	20	25
アクリロニトリル	26	25	26	27	24	26	23	25	24	26	25	25
ブチルアクリレート	48.5	52	46	44	40	53	48	50	26	48	50	45
ジヒドロジシクロペンチルアクリレート	0.5	3	5	8	15	1			25	5	5	
ジヒドロジシクロペンチルオキシエチル アクリレート							4					
メタアクリル酸												5
数平均分子量(M_n)万	50	25	30	70	60	15	40	40	45	130	4	40
ロール加工性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	B
加 熱 物 性												
引張り強さ	170	190	200	220	220	190	210	150	210	200	100	200
伸 び	330	300	290	290	270	300	280	280	250	220	300	280
硬 さ	72	73	75	75	76	74	74	73	77	75	72	73
耐熱性(150℃×70時間) 伸び変化率 (%)	-20	-20	-23	-25	-30	-20	-23	-21	-50	-28	-30	-20
耐油性(130℃×70時間) 3号油、浸せき後の膨潤度 (%)	26	25	20	19	19	23	25	23	15	19	23	21
圧縮永久ひずみ(130℃×70時間) 25%一定圧縮	36	32	30	29	33	35	33	45	38	30	60	50

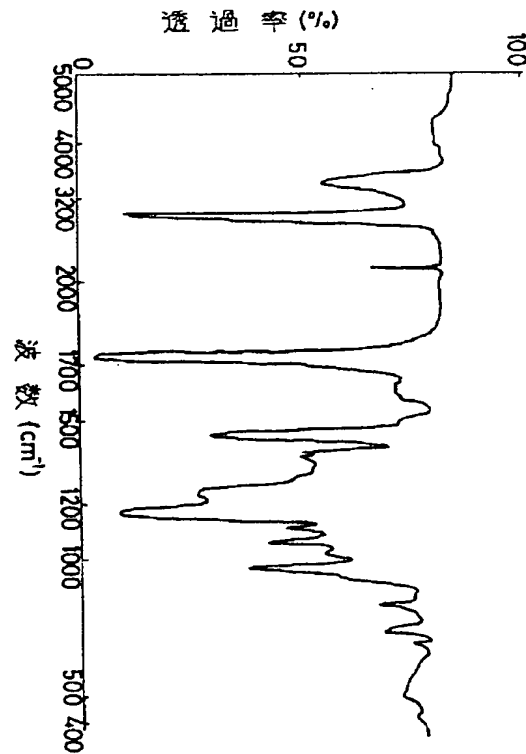
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例1で得られた重合体の
赤外線吸収スペクトル図である。

特 許 出 願 人 日 本 合 成 ゴ ム 株 式 有 限 公 司

代 理 人 弁 理 士 奥 山 尚 男

(ほか2名)



第 1 図

第1頁の続き

⑤Int.Cl.

C 08 F 236/12
//C 08 F 220/12
220:42
236:12
220:40)

識別記号

MP F

庁内整理番号

7167-4J